# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-181589

(43) Date of publication of application: 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C25D 3/60

(21)Application number: **09-363898** 

(71)Applicant: JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing:

18.12.1997

(72)Inventor: KONASE TAKASHI

HISUMI YOSHIYUKI

## (54) TIN ALLOY ELECTROPLATING LIQUID AND PLATING METHOD

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a tin alloy electroplating liquid which has excellent solderability and allows the formation of a tin alloy plating film not contg. lead and a plating method therefor.

SOLUTION: The compsn. of the tin alloy plating is composed to contain (a) org. sulfonic acid, (b) Sn salt of the org. sulfonic acid, (c) the org. sulfonate of the metal selected from Zn, Bi, Ag, In and Cu, (d) citric acid or citrate and (e) a surface active agent (more preferably polyoxyethylene nonylphenyl ether and/or ethoxylate  $\alpha$  naphthol) and the pH thereof is specified to 3.6 to 6.6.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

26.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3366851

[Date of registration]

01.11.2002

[Number of appeal against examiner's

#### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平11-181589

(43)公開日 平成11年(1999)7月6日

(51) Int.Cl.\*

識別記号

FΙ

C 2 5 D 3/60

C 2 5 D 3/60

#### 審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全 4 頁)

(21)出顧番号	特願平9-363898	1 1 1 1 1 1 1	000231109 株式会社ジャパンエナジー	
(22)出顧日	平成9年(1997)12月18日	(72)発明者	茨城県北茨城市華川町日場187番地4 式会社ジャパンエナジー磯原工場内	株
		3		株

#### (54) 【発明の名称】 場合金電気めっき液およびめっき方法

#### (57)【要約】

【課題】 はんだ付け性に優れ、鉛を含まない錫合金めっき被膜を形成することが可能な錫合金電気めっき液およびめっき方法を提供すること。

【解決手段】 錫合金めっき液の組成を、

- (a)有機スルホン酸
- (b)有機スルホン酸Sn塩
- (c) Zn, Bi, Ag, In, Cuから選択された金属の有機スルホン酸塩
- (d) クエン酸またはクエン酸塩
- (e)界面活性剤

を含有し、p Hが 3.6~6.6であることを特徴とする錫合金電気めっき液とする。

4/28/06, EAST Version: 2.0.3.0

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 錫合金電気めっき液において、

- (a)有機スルホン酸
- (b) 有機スルホン酸Sn塩
- (c) Zn, Bi, Ag, In, Cuから選択された金 属の有機スルホン酸塩
- (d) クエン酸またはクエン酸塩
- (e)界面活性剤

を含有し、p Hが3.6~6.6であることを特徴とす る錫合金電気めっき液。

【請求項2】 界面活性剤が、ポリオキシエチレンノニ ルフェニルエーテル及び/またはエトキシレートαナフ トールであることを特徴とする請求項1に記載の錫合金 電気めっき液。

【請求項3】 錫合金電気めっき方法において、めっき 液として

- (a) 有機スルホン酸
- (b) 有機スルホン酸Sn塩
- (c) Zn, Bi, Ag, In, Cuから選択された金 属の有機スルホン酸塩
- (d) クエン酸またはクエン酸塩
- (e)界面活性剤

を含有し、pHが3.6~6.6である錫合金電気めっ き液を用いることを特徴とする錫合金電気めっき方法。 【請求項4】 界面活性剤として、ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル及び/またはエトキシレートα ナフトールを用いることを特徴とする請求項3に記載の 錫合金電気めっき方法。

【請求項5】 めっき浴温度を20~45℃とすること

【請求項6】 電流密度を2~20A/dm<sup>2</sup> とすることを 特徴とする請求項3~5に記載の錫合金電気めっき方 法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、鉛を含まない錫合 金電気めっき液に関する。

[0002]

【従来の技術】はんだ(Sn-Pb合金)は、電気・電 40 下の成分を含有するものである。 子部品に広範に使用されている。しかし、近年、廃棄さ れた電子部品のはんだが酸性雨等により溶出し地下水の 汚染源となっていることが指摘された。中でも、鉛は特 にその影響が大きいため、鉛を含有しない錫合金の開発 が急務となっている。鉛を含まない錫合金としては、S n-Z n合金、S n -B i 合金等が提案されている。例 えば、特開平6-228786号公報には、ヒドロキシ カルボン酸またはその塩を含有し、かつ、pHが2.0 以上3.5未満である錫-亜鉛合金めっき浴が記載され

き液により形成した錫合金めっき皮膜は、そのはんだ付 け性が最高でも90%程度であり、信頼性が十分とは言 えなかった。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、よりはんだ 付け性に優れ、鉛を含まない錫合金めっき皮膜を形成可 能な錫合金電気めっき液およびめっき方法を提供するこ とを目的とした。

[0004]

10 【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究 を行った結果、Sn及び合金成分金属源として有機金属 スルホン酸塩を用い、安定剤として有機スルホン酸及び クエン酸を加え、pHを3.6~6.6としためっき液 を使用することによって上記の課題を解決することがで きることを見いだした。

【0005】本発明は、この知見に基づき、

- 1. 錫合金電気めっき液において、
- (a)有機スルホン酸
- (b)有機スルホン酸Sn塩
- (c) Zn, Bi, Ag, In, Cuから選択された金 属の有機スルホン酸塩
  - (d) クエン酸またはクエン酸塩
  - (e)界面活性剤

を含有し、p Hが3.6~6.6であることを特徴とす る錫合金電気めっき液

【0006】2. 界面活性剤が、ポリオキシエチレンノ ニルフェニルエーテル及び/またはエトキシレートαナ フトールであることを特徴とする上記1に記載の錫合金 電気めっき液

を特徴とする請求項3または4に記載の錫合金電気めっ 30 【0007】3. 上記1または2に記載のめっき液を用 いることを特徴とする錫合金電気めっき方法

> 【0008】4. めっき浴温度を20~45℃とするこ とを特徴とする上記3に記載の錫合金電気めっき方法 【0009】5. 電流密度を2~20A/dm² とすること を特徴とする上記3または4に記載の錫合金電気めっき 方法を提供するものである。

[0010]

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容についてさら に詳しく説明する。本発明の錫合金電気めっき液は、以

- (a)有機スルホン酸
  - (b)有機スルホン酸Sn塩
- (c) Zn, Bi, Ag, In, Cuから選択された金 属の有機スルホン酸塩
- (d) クエン酸またはクエン酸塩
- (e)界面活性剤

ここで、それぞれの各成分について具体的に説明する。 【0011】(a)有機スルホン酸

有機スルホン酸としては、アルカンスルホン酸、アルカ ている。しかし、このような従来のSn-Zn合金めっ 50 ノールスルホン酸、フェノールスルホン酸等が使用可能 3

である。具体的には、アルカンスルホン酸としては、メ タンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン 酸、ブタンスルホン酸などを挙げることができる。アル カノールスルホン酸としては、2-ヒドロキシエタンス ルホン酸、3-ヒドロキシブタンスルホン酸などを挙げ ることができる。フェノールスルホン酸としては、フェ ノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、ジメチルフ ェノールスルホン酸などを挙げることができる。これら のうち最も顕著な効果があるものとしては、メタンスル 安定剤として作用しているものと考えられる。

#### 【0012】(b)有機スルホン酸Sn塩

Sn源としては、上記(a)に記載した有機スルホン酸 のSn塩を使用する。代表例として、メタンスルホン酸 Snを挙げることができる。

【0013】(c) Zn, Bi, Ag, In, Cuから 選択された金属の有機スルホン酸塩

Snと合金を形成する合金成分金属としてZn,Bi, Ag, In, Cuを挙げることができる。これらの合金 成分金属源としては、上記(a)に記載した有機スルホ 20 クエン酸塩濃度:50~250g/1 ン酸の金属塩を使用する。代表例として、Sn-Zn合 金の場合には、例えば、メタンスルホン酸乙nを挙げる ことができる。

【0014】(d)クエン酸またはクエン酸塩 クエン酸またはクエン酸塩は、めっき液中の金属イオン を安定化させるために添加される。具体例としては、ク エン酸、クエン酸アンモニウムなどを挙げることができ る。

#### 【0015】(e)界面活性剤

界面活性剤は、酸化還元電位の差が大きいSnと合金成 30 分金属元素との電位差を小さくするためのものである。 特にSn-Zn合金の場合には、ポリオキシエチレンノ ニルフェニルエーテル及び/またはエトキシレートαナ フトールを用いることによって析出電位差を小さくする ことができ、それによって合金組成品位を安定化するこ とが可能である。また、析出結晶を微細化および均一化 する効果も得られる。

【0016】上記(a)~(e)の成分を含有するめっ き液は、そのpHを3.6~6.6とする必要がある。

p Hが3. 6未満では、めっき液が不安定となり白濁す るとともに合金成分元素の析出が抑制されるため好まし くない。一方、pHが6.6を越えるとめっき析出皮膜 が粗な結晶となり外観不良となるため好ましくない。

【0017】めっき浴温度は20~45℃とするのが好 ましい。20℃未満では、被めっき先端部(高電流密度 になりやすい部分)が粗な結晶析出となり、かつ合金品 位のバラツキが大きくなり、一方45℃を越えると界面 活性剤の濁りが生じるため好ましくない。

ホン酸が挙げられる。有機スルホン酸は、めっき浴中で 10 【 0 0 1 8 】電流密度は、2~2 0 M dm² で行う。 2 M dm² 未満では合金成分元素の析出が抑制されるため好ま しくない。20A/dm²ではめっき皮膜の外観不良となる ため好ましくない。めっき液の撹拌は適宜行えば良い。 【0019】めっき液中の各成分の濃度は、合金の種類 によっても異なるが、例えばSn-Zn合金の場合、S n-Zn合金皮膜表面の酸化を抑制し、さらに均一な微 細結晶を得ることのできる条件は下記の通りであった。

> Snイオン濃度: 2~20g/1 Znイオン濃度: 2~50g/!

界面活性剤濃度

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル:0.2~ 5.  $0 \, \text{g} / 1$ 

エトキシレート $\alpha$ ナフトール: 1.0~15.0g/l SnおよびZnの濃度比は、めっきで得られた皮膜が、 はんだとしての共晶温度199℃を得るための2n9% 以上の品位とするためのものである。Sn、Znイオン 濃度の下限値は、安定した品位を得るために、また、上 限値は経済性から決められたものである。界面活性剤濃 度範囲は、析出電位を調整するのに要する濃度および発 泡性による量規制から決定されたものである。

[0020]

【実施例】以下、実施例に基づいて説明するが、本発明 はこれに限定されるものではない。

(実施例)表1、実施例1~8に記載した各成分を含有 するSn合金めっき液を調整した。

[0021]

【表1】

5

Na.				実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	上較9/3
DOE:	数、アルコー		メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	<b>P)19</b>	メタンスル	メタンス
表起	ル	たい酸			たい酸	ホン酸	ホン酸	ホン酸	かる	ノール	たる	ルホン数
成		10ml/I	10ml/1	10ml/l	10ml/I	10ml/l	10ml/I	10mL/1	10ml/1	20ml/1	10ml/l	10ml/i
	Sn塩(Sn量	メタンスル		メタンスル	メタンスル	メタンスル		ノタンスル		在被Sn	メタンスル	パケンス
	換算)	たと設Sn 5g/l	たる Bg/l	た一致Sn 1 <b>0</b> g/1	ホン酸Sn 5g/1	ホン酸Sn 5g/l	からSn 5g/l	ホン酸Sn 5g/l	ホン酸Sn 10g/1	221/1	た)酸Sn 5g/l	ルホン酸 So 5g
	Sn以外の会			メタンスル	メタンスル	メタンスル		メタンスル	メタンスル	碳酸Zn	メタンスル	メタンス
	選塩(金鼠 投算)	ポン酸Zn 5g∕l	た∕酸Zn 5g/1	か酸Zn 4g/l	本ン酸8i Sg∕1	ホン酸Ag 0.5g/l	か酸n 3g/l	ホン酸Cu 0.5g/1.メタ ンスルホン 酸Ag 0.5g/1	ホン酸Zn 4g/l	29g/1	市ン酸Zn 5g/l	ルホン酸 Zn 5g/
	クエン酸	クエン設二	クエン酸ニ	クエン酸ニ	クエン設二	クエン酸ニ	クエン経	クエン設二	クエン酸ニ	クエン酸	グエン除ニ	クエン酸
	(塩)		アンモニウ	アンモニウ	アンモニウ	アンモニウ	ニアンモ	アンモニウ	アンモニウ	100//1	アンモニウ	ニアンモ
			لم 100g/l	آر£100g/I	نا 100g/≀	ا⁄چ001 ک	ニウム 100g/1	人100g/I	소100g/I		ム100g/I	ニウム 100g/l
	界面居性剤				ポリオキシ			ポリオキシ	ポリオキシ		ポリオキシ	ポリオキ
	ł l	エチレンノ		エチレンノ	エチレンノ	エチレンノ	シエチレ	エチレンノ		キシドポリ		シエチレ
	i I	ニルフェニ		ニルフェニ	ニルフェニ	ニルフェニ	ンノニル	ニルフェニ	ニルフェニ	プロピレン		ンノニル
		ルエーテ	ルエーテル		ルエーテル		フェニル	ルエーテル	ルエーテル			フェニル
		/L 1g/I	12/1	i m/i	1 g/î	ル 18/1	エーテル 1g/l	1g/l	1e/1	32/1	ル 1 <u>¢/</u> 1	エーテル ig/l
		エトキシ	エトキシ	エトキシ	エトキン	エトキシ	エトキシ	エトキシ	エトキシ	-	エトキシ	エトキシ
				レートロナ		レートロナ	レートロ	レートロナ	レートロナ	l		レートロ
		フトール 3g/l	フトール 3g/1	フトール 3g/l	フトール 3g/l	フトール 3g/1	ナフトール 3g/1	フトール 3g/l	フ!ル 3g/l		フトール 3g/1	ナフトール 3g/1
	pH調整剤	アンモニア 水 3g/l			アンモニア 水 3g/I	アンモニア 水 3g/1	アンモニ ア水 3.6g/l	アンモニア. 水 32g/I	アンモニア 水 3.5g/l	アンモニア 水 6.2g/l	アンモニア 水 1.5g/1	アンモニ ア水 5.8g/l
かっき 条件	На	4	3,8	3.8	4	4	5.5	4.5	6.5	7	3	
	液温(℃)	35	35	40	30			35	35	35	35	3
	電流密度 (A/dm²)	3	3	2	2	2.5	3	2	3	3	3	
	時間(min)	10	10	15	10	10	10	10	10	10	10	1
かっき 皮膜		Sa-Zn	Sn-Zn	Sn-Zn	Sn-Bi	Sn-Ag	Sn-In	Srr-Cu-Ag	Sn-Zn	Sn-2n	Sa-Za	Sn-Zn
	析出環厚み (μm)	6	5.2	5.6	8.6				6		-	-
	皮膜中のSn 以外の合金 成分品位	14	8	12	9,9	3.5	9.5	Cur4.5 , Ag:3.0	36	20	-	-
	はんだ濡れ 性(%)	100	100	100	100		i	100			1	
	クロスタイム (seo)	0.48	0.53	0.55	0.6	0.5	1	1.4	Q.48	4.8		-
復考		l									分状のつき	外観不良
	i	i			ļ				ŀ	l .	l	1

【0022】このめっき液を用いて、Ni下地板上に以 30\*時間:10分

下の条件で電気めっきを行った。

pH:3.8~6.5 液温:35~40℃ 電流密度:2~3A/dm²

時間:10分

その結果、形成されたSn合金めっき皮膜は、以下のようなものであった。

析出膜厚み: 4.4~8.6μm

はんだ濡れ性:100%

クロスタイム: 0.48~1秒

【0023】(比較例)表1、比較例 $1\sim3$ に記載した 各成分を含有するSn-Znめっき液を調整した。この めっき液を用いて、実施例と同様にNi 下地板上に以下 の条件で電気めっきを行った。

pH:3~7

液温:35~40℃ 電流密度:3A/dm² その結果、比較例1の場合に形成されたSn合金めっき

皮膜は、以下のようなものであった。

析出膜厚み: 10.2μm はんだ漏れ性:90% クロスタイム:4.8秒

比較例2(pH=3)の場合には粉状めっきとなり、また比較例3(pH=7)の場合にはめっき皮膜の外観となり、いずれも問題があった。

【0024】上記のように、本発明の実施例のSn合金 40 めっき液を用いて形成したSn合金めっき皮膜は、はん だ濡れ性100%、クロスタイム1秒以下と極めてはん だ付け性に優れたものであった。

#### [0025]

【発明の効果】本発明の錫合金電気めっき液を用いることによって、鉛を含まず、よりはんだ付け性に優れた錫合金めっき皮膜を形成することが可能であり、電気・電子部品などへの広範な応用が期待される。

### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the tin alloy electroplating liquid which does not contain lead.

[0002]

[Description of the Prior Art] Solder (Sn-Pb alloy) is extensively used for the electrical and electric equipment and electronic parts. However, it was pointed out that the solder of the discarded electronic parts is eluted by acid rain etc., and serves as a pollution source of an underground water in recent years. Especially, development of the tin alloy with which lead does not contain lead since especially the effect is large serves as pressing need. As a tin alloy which does not contain lead, the Sn-Zn alloy, the Sn-Bi alloy, etc. are proposed. For example, hydroxycarboxylic acid or its salt is contained in JP,6-228786,A, and the tin-zinc alloy plating bath whose pH is less than [ 2.0 or more ] 3.5 is indicated. However, the soldering nature is about 90%, and the tin alloy plating coat formed with such conventional Sn-Zn alloy-plating liquid was not able to say the highest that dependability is enough, either. [0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was more excellent in soldering nature, and aimed at offering the tin alloy electroplating liquid and the plating approach of forming the tin alloy plating coat which does not contain lead.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly, using an organic metal sulfonate as Sn and a source of an alloy-content metal, this invention persons added the organic sulfonic acid and the citric acid as a stabilizer, and found out that the above-mentioned technical problem was solvable by using the plating liquid which set pH to 3.6-6.6.

[0005] This invention is tin alloy electroplating liquid [0006] which contains the organic (a) organic sulfonic-acid (b) organic sulfonic-acid Sn (salt c) sulfonate (d) citric acid of the metal chosen from Zn, Bi, Ag, In, and Cu, or a citrate (e) surfactant, and is characterized by pH being 3.6-6.6 in 1. tin alloy electroplating liquid based on this knowledge. 2. Tin Alloy Electroplating Liquid Given in above 1 whose Surface Active Agent is Characterized by being Polyoxyethylene Nonylphenyl Ether and/or Ethoxy Rate Alpha Naphthol [0007] 3. Tin Alloy Electroplating Approach Characterized by Using Plating Liquid of Publication for above 1 or 2 [0008] 4. Tin Alloy Electroplating Approach Given in above 3 Characterized by Making Plating Bath Temperature into 20-45 Degrees C [0009] 5. It is current density 2 - 20 A/dm2 The above 3 or 4 characterized by carrying out is provided with the tin alloy electroplating approach of a publication.

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it explains in more detail about the contents of this invention. The tin alloy electroplating liquid of this invention contains the following components.

(a) the organic organic sulfonic-acid (b) organic sulfonic-acid Sn (salt c) sulfonate (d) citric acid of the metal chosen from Zn, Bi, Ag, In, and Cu, or a citrate (e) surfactant -- here, explain each component of

each concretely.

[0011] (a) As an organic sulfonic-acid organic sulfonic acid, an alkane sulfonic acid, an alkanol sulfonic acid, phenolsulfonic acid, etc. are usable. Specifically as an alkane sulfonic acid, methansulfonic acid, ethane sulfonic acid, a propane sulfonic acid, a butane sulfonic acid, etc. can be mentioned. As an alkanol sulfonic acid, 2-hydroxy ethane sulfonic acid, a 3-hydroxy butane sulfonic acid, etc. can be mentioned. As phenolsulfonic acid, phenolsulfonic acid, a cresol sulfonic acid, a dimethylphenol sulfonic acid, etc. can be mentioned. Methansulfonic acid is mentioned as a thing with the among these most remarkable effectiveness. It is thought that the organic sulfonic acid is acting as a stabilizer in a plating bath.

[0012] (b) Use Sn salt of the organic sulfonic acid indicated above (a) as a source of organic sulfonicacid Sn salt Sn. Methansulfonic acid Sn can be mentioned as an example of representation. [0013] (c) Zn, Bi, Ag, In, and Cu can be mentioned as an alloy-content metal which forms organic sulfonate Sn and the alloy of the metal chosen from Zn, Bi, Ag, In, and Cu. As these sources of an alloycontent metal, the metal salt of the organic sulfonic acid indicated above (a) is used. In the case of a Sn-Zn alloy, for example, methansulfonic acid Zn can be mentioned as an example of representation. [0014] (d) A citric acid, a citrate citric acid, or citrate is added in order to stabilize the metal ion in plating liquid. A citric acid, ammonium citrate, etc. can be mentioned as an example. [0015] (e) A surfactant surfactant is for the difference of an oxidation reduction potential to make small the potential difference of large Sn and an alloy-content metallic element. By using the polyoxyethylene nonylphenyl ether and/or ethoxy rate alpha naphthol especially in the case of a Sn-Zn alloy, a deposition potential difference can be made small and it is possible to stabilize alloy presentation grace by it. Moreover, detailed-izing and the effectiveness to equalize are also acquired in a deposit crystal. [0016] The above (a) The plating liquid containing the component of - (e) needs to set the pH to 3.6-6.6. Since a deposit of an alloy-content element is controlled while pH becomes unstable [ plating liquid ] less than by 3.6 and becoming cloudy, it is not desirable. On the other hand, since a plating deposit coat will serve as a \*\*\*\* crystal and will become poor [ an appearance ] if pH exceeds 6.6, it is not desirable.

[0017] As for plating bath temperature, it is desirable to consider as 20-45 degrees C. Since muddiness of a surfactant will arise if a galvanized point (part which is easy to become high current density) serves as a \*\*\*\* crystal deposit at less than 20 degrees C, and the variation in alloy grace becomes large and 45 degrees C is exceeded on the other hand, it is not desirable.

[0018] Current density is 2 - 20 A/dm2. It carries out. 2 A/dm2 In the following, since a deposit of an alloy-content element is controlled, it is not desirable. 20 A/dm2 Since it becomes then poor [ the appearance of a plating coat ], it is not desirable. What is necessary is just to perform churning of plating liquid suitably.

[0019] Although the concentration of each component in plating liquid changed also with classes of alloy, in the case of the Sn-Zn alloy, the conditions which can control oxidation of a Sn-Zn alloy coat front face, and can obtain a still more uniform fine crystal were as follows, for example. Sn ion concentration: -- 2-20g / lZn ion concentration: -- 2 - 50 g/l citrate concentration: -- 50 - 250 g/l surface-active-agent concentration polyoxyethylene nonylphenyl ether: -- 0.2 - 5.0 g/l ethoxy rate alpha naphthol: -- the ratio of concentration of 1.0 - 15.0 g/lSn and Zn is for the coat obtained with plating to consider as the grace beyond Zn9% for obtaining the eutectic temperature of 199 degrees C as solder. In order that the lower limit of Sn and Zn ion concentration may acquire the stable grace, a upper limit is decided from economical efficiency. A surfactant density range is determined from the amount regulation by the concentration and fizz which are taken to adjust deposition potential.

[Example] Hereafter, although explained based on an example, this invention is not limited to this. (Example) Sn alloy-plating liquid containing each component indicated in Table 1 and the examples 1-8 was adjusted.

[0021] [Table 1]

No.			実施例2	実施例3		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比较例1	比較例2	比較例3
	酸、アルコー		メタンスル	メタンスル		メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	HITS		メタンス
液組成	ル	たい酸 10ml/l	かと酸 10ml/1	かと酸 10ml/l	ポン酸 10ml/l	ホン酸 10ml/l	ホン酸 10ml/l	ホン酸 10ml/1	かり 10ml/i	ノール 20ml/i	か数 10mi/l	ルホン酸 10ml/1
1		(Onta)	100111/1	Tumizi		10mb1	ושווטו	IUmi/I	IUm/I	20m/ i	i umizi	TUME
	Sn塩(Sn量	メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	破験Sn	メタンスル	メタンス
. 1	換算)	ボン酸Sn		水ン酸Sn	ホン酸Sn	ホン酸Sn		ホン酸Sn	ホン酸Sn	222/1	ポン酸Sn	ルホン酸
		5g/1	8g/I	10g/I	5g/1	5g/1	5g/1	5g/1	10g/i	_	5g/1	Sn 5g∕ì
	Sn以外の金	メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	メタンスル	iž toZn	メタンスル	メタンス
			ホン酸Zn		ホン酸Bi		ホン酸in	ホン散Cu	ホン酸Zn	2.9g/1	ポン酸Zn	ルホン酸
	換算)	5g/1	5g∕i	4g/I	5 <sub>6</sub> /1	0.5₅∕1	35/1		4g∕1		5g/I	Zn 5g/1
				1 .	l		1	ンスルホン				
							1	較Ag 0.5g/l				í l
	クエン酸	クエン酸二	クエン酸ニ	クエン酸ニ	クエン酸二	クエン設二	クエン酸	クエン酸ニ	クエン酸ニ	クエン酸	クエン酸ニ	クエン酸
'	(塩)			アンモニウ	アンモニウ	アンモニウ		アンモニウ		100g/1	アンモニウ	ニアンモ
		ム100g/i	ム100g/I	ム100g/I	ム100g/I	ا⁄ع100€/1	ニウム	ム100g/i	ا⁄ <u>ت</u> 100و∡ا		ム100g/I	ニウム
							100g/l		<u> </u>			100g/l
	界面活性刺				ポリオキシ			ポリオキシ	ポリオキシ			ポリオキ
		エチレンノ	エチレンノニルフェニ	エチレンノ ニルフェニ	エチレンノニルフェニ	エチレンノ	シエチレ ンノニル	エチレンノ	エチレンノニルフェニ	キシドポリプロピレン		シエチレーンノニルー
		ルエーテ	ルエーテル		ルエーテル		フェニル		ルエーテル			フェニル
		ル 1g/i	18/1	lg/l	1g/i	/l 1g/l	エーテル	1g/l	14/1	3g/1	12 12/1	エーテル
							1g/1					1g/l
		エトキシ	エトキシ	エトキシ	エトキシ	エトキシ	エトキシ	エトキシ	エトキシ	-	エトキシ	エトキシ
			レートαナフトール	レートαナフトール	レートαナフトール	レートαナフトール	レート a ナフトール	レートαナ	レートαナフトール		レートαナ	
		3g/l	3g/I	3g/l	3g/l	3g/l	3g/l	3g/l	3g/1		3g/1	ナフトー ル 3g/1
	pH國際創	アンモニア	アンモニア	アンモニア	アンモニア	<b>アンモニア</b>	アンモニ	アンモニア.	アンモニア	アンモニア	アンモニア	アンモニ
		水 3g/l	水 2.8g/l	水 2.8g/I	水 3g/i	水 3g/l	ア水		水 3.6g/l		水 1.5g/1	
			:				3.6g/i			62g/I		5.8g/l
めっき	전	4	3.8	. 3.8	4	4	5.5	4.5	6.5	7	3	7
条件	SK287961	35	35	40	30	35	35	35				
]	液温(℃) 電流密度	35	35	2		2.5		35	35	35 3		
	(A/dm²)	1		-	_	1 ~	ľ	^ ا	ľ			۱ ۱
	時間(min)	10	10	15	10	10	10	10	10	10	10	10
めっき		Sn-Zn	Sn-Zn	Sn-Zn	Sn-Bi	Sm-Ag	Srr-In	Sn-Cu-Ag	Sn-Zn	Sn-2n	Sn-Zn	Sn-Zn
皮膜	析出関厚み	6					<u> </u>					
	( µ m)	•	5.2	5.6	8.6	7.4	5.4	4,4	6	10.2	-	-
	皮膜中のSn	14	8	12	9.8	3.5	9.5	Cu:4.5	36	20		-
	以外の合金							Ag:3.0	"			Ì
	成分品位							•			i	
	はんだ溢れ	100	100	100	100	100	100	100	100	90	-	-
	性(%)					ļ						
	クロスタイム (aec)	0.48	0.53	0.55	0.6	0.5	1	1.4	0.48	4.8	-	-
備考	\= <del>==</del> :/					<u> </u>	<b></b>	<del> </del>			扮状めっき	水銀不白
-											35,000,05	/(W/1'D
	L			L	1	<u> </u>	<u> </u>	L	<u> </u>		<u> </u>	1

[0022] Electroplating was performed on condition that the following on nickel sheeting using this plating liquid.

3.8 to pH:6.5 solution temperature: -- 35-40-degree-C current density: -- 2 - 3 A/dm2 hour: -- 10 minutes, consequently formed Sn alloy-plating coat were as follows.

deposit film thickness: 4.4-8.6-micrometer solder wettability: -- 100% cross time: -- 0.48 - 1 second [0023] (Example of a comparison) The Sn-Zn plating liquid containing each component indicated for Table 1 and the examples 1-3 of a comparison was adjusted. Electroplating was performed on condition that the following on nickel sheeting like the example using this plating liquid.

three to pH:7 solution temperature: -- 35-40-degree-C current density: -- 3 A/dm2 hour: -- Sn alloy-plating coat which was formed in the case of 10 minutes, consequently the example 1 of a comparison was as follows.

deposit film thickness: 10.2-micrometer solder wettability: -- 90% cross time: -- in the case of the example 2 (pH=3) of a 4.8-second comparison, it became with complications-like plating, and, in the case of the example 3 (pH=7) of a comparison, became with the appearance of a plating coat, and there were all problems.

[0024] As mentioned above, Sn alloy-plating coat formed using Sn alloy-plating liquid of the example of this invention was extremely excellent in soldering nature with 100% of solder wettability, and less than [ cross time 1 second ].

[0025]

[Effect of the Invention] By using the tin alloy electroplating liquid of this invention, it is possible to form the tin alloy plating coat which was more excellent in soldering nature excluding lead, and the extensive application to the electrical and electric equipment, electronic parts, etc. is expected.

[Translation done.]

### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## **CLAIMS**

## [Claim(s)]

[Claim 1] Tin alloy electroplating liquid which contains the organic (a) organic sulfonic-acid (b) organic sulfonic-acid Sn (salt c) sulfonate (d) citric acid of the metal chosen from Zn, Bi, Ag, In, and Cu, or a citrate (e) surfactant, and is characterized by pH being 3.6-6.6 in tin alloy electroplating liquid. [Claim 2] Tin alloy electroplating liquid according to claim 1 with which a surface active agent is characterized by being the polyoxyethylene nonylphenyl ether and/or ethoxy rate alpha naphthol. [Claim 3] The tin alloy electroplating approach characterized by containing the organic (a) organic sulfonic-acid (b) organic sulfonic-acid Sn (salt c) sulfonate (d) citric acid of the metal chosen from Zn, Bi, Ag, In, and Cu, or a citrate (e) surfactant as plating liquid, and using the tin alloy electroplating liquid whose pH is 3.6-6.6 in the tin alloy electroplating approach.

[Claim 4] The tin alloy electroplating approach according to claim 3 characterized by using the polyoxyethylene nonylphenyl ether and/or ethoxy rate alpha naphthol as a surface active agent. [Claim 5] The tin alloy electroplating approach according to claim 3 or 4 characterized by making plating bath temperature into 20-45 degrees C.

[Claim 6] It is current density 2 - 20 A/dm2 The tin alloy electroplating approach according to claim 3 to 5 characterized by carrying out.

## [Translation done.]